

METHOD FOR HYDROLYZING ALGINIC ACID AND HYDROLYZED MATERIAL

Patent Number: JP11080204

Publication date: 1999-03-26

Inventor(s): YAMAMOTO TATSURO;; KUROSE MIKIHICO;; UCHIDA TATSUO;; IKEDA ATSUSHI;; KAJIYAMA MIKIO;; TAKEMURA AKIO;; ONO HIROKUNI;; MIZUMACHI HIROSHI

Applicant(s): NIKKA CHEM CO LTD

Requested
Patent: ☐ JP11080204

Application
Number: JP19970241236 19970905

Priority Number
(s):

IPC
Classification: C08B37/04; C08B37/00

EC
Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a hydrolyzed material holding the function of an alginic acid by hydrolyzing an alginic acid, its salt or its ester using a phosphoric acid.

SOLUTION: An alginic acid, its salt or its ester is hydrolyzed using 50-90 wt.% phosphoric acid at 0-60 deg.C for 1 hr-1 month. The hydrolyzed material is refined by dissolving the obtained hydrolyzed material into water 0.2-100 times as much, separating the solution from the residue, depositing the hydrolyzed material by mixing the solution with a hydrophilic organic solvent and separating out the deposit. As the alginic acid, a commercial alginic acid extracted from brown algae such as kelp, wakame seaweed and hijiki seaweed can be used. An alkali (alkaline earth) metal of an alginic acid and an ester of an alginic acid also can be used. By this process, a hydrolyzed material of an alginic acid which is easily soluble to water and which does not exhibit a high viscosity when it is dissolved in water is easily prepared industrially.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-80204

(43)公開日 平成11年(1999)3月26日

(51)Int.Cl.
C 0 8 B 37/04
37/00

識別記号

F:
C 0 8 B 37/04
37/00

G

特許請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平9-241236

(71)出願人 000226161

日華化学株式会社

福井県福井市文京4丁目23番1号

(22)出願日 平成9年(1997)9月5日

(72)発明者 山本 達郎

福井県勝山市本町4丁目3番13号

特許法第30条第1項適用申請有り 1997年3月10日 日本木材学会発行の「第17回日本木材学会大会研究発表要目集」に掲載

(72)発明者 黒瀬 幹彦

福井県吉田郡松岡町下合月第31号10番地

(72)発明者 内田 達夫

福井県武生市豊町4番2号

(72)発明者 池田 敦

埼玉県所沢市松が丘1-40-3

(74)代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アルギン酸の加水分解方法および分解物

⑦【要約】

【課題】 アルギン酸が持つ機能を保持したまま、水に溶解し易く、かつ、水に溶解しても高粘性を示さないアルギン酸加水分解物およびその工業的に容易な製造方法を提供する。

【解決手段】 リン酸を用いてアルギン酸またはその塩もしくはエステルを加水分解する。また、得られた加水分解混合物に対して水を加えて分解物を溶解し、得られた溶液を分離し、次いでこの溶液を親水性有機溶媒と混合して分解物を析出させ、この析出物を分取する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】リン酸を用いてアルギン酸またはその塩もしくはエステルを加水分解する方法。

【請求項2】リン酸を用いてアルギン酸またはその塩もしくはエステルを加水分解するに際して、50～90重量%の濃度のリン酸を用い、0～60℃の温度で1時間～1ヶ月間加水分解を行う、請求項1記載の方法。

【請求項3】リン酸を用いてアルギン酸またはその塩もしくはエステルを加水分解した後、得られた加水分解混合物に対して水を加えて分解物を溶解し、得られた溶液を分離し、次いでこの溶液を親水性有機溶媒と混合して分解物を析出させ、この析出物を分取することを含む、アルギン酸またはその塩もしくはエステルの分解物の精製方法。

【請求項4】アルギン酸またはその塩もしくはエステルを、50～90重量%の濃度のリン酸を用い、0～60℃の温度で1時間～1ヶ月間加水分解した後、得られた加水分解混合物に対して0.2～100倍量の水を加えて溶解し、得られた溶液を分離し、次いでこの溶液を親水性有機溶媒と混合して分解物を析出させ、この析出物を分取する、請求項3記載の精製方法。

【請求項5】請求項1または2記載の加水分解方法により得られる分解物。

【請求項6】請求項3または4記載の精製方法により得られる分解物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルギン酸の加水分解方法および各種食品や医薬品等の素材として利用できるアルギン酸の加水分解物に関する。特に、本発明は、リン酸によるアルギン酸の加水分解方法およびそのような加水分解方法により得られる分解物に関する。

【0002】

【従来の技術】コンブ、ワカメ、ヒジキ等の褐藻類に含まれるアルギン酸は、D-マンヌロン酸とL-グルロン酸とがβ-1,4結合したピラノース環型を構成単位とする、分子量2万～20万程度の直鎖状グリコノグリカンであり、D-マンヌロン酸だけのブロック(MMブロック)、L-グルロン酸だけのブロック(GGブロック)、さらにD-マンヌロン酸とL-グルロン酸が交互につながったブロック(MGブロック)が任意に結合した複雑なブロック共重合体である。GGブロックではL-グルロン酸は1 C配座をとり、二価の金属イオンとL-グルロン酸のカルボキシル基や糖リングの酸素原子とが配位結合しやすく、Egg Box Junctionと呼ばれる架橋構造を形成する。このため、GGブロックの割合が多いほどゲル化しやすくなるという性質を有している。

【0003】アルギン酸は、種々の優れた生理活性機能を有していることがよく知られているが、水に溶解する

と高粘性を示すため、乳化安定剤、増粘剤等として使用される(主に、染色、繊維、食品、製紙、医療、写真、化粧品等の分野において、糊料、安定剤、増粘剤等として使用されている)のみであり、食品、医薬品等の素材として利用することは一般には極めて困難である。

【0004】そのため、従来から、アルギン酸を分解して生理活性等の機能を保持し、増粘性を示さないアルギン酸オリゴ糖とすることによりこれらの課題を解決する試みが種々報告されている(例えば、Kikabada (特)日本水産学会誌55(4)709～713等)。

しかし、これらの報告においては、すべて微生物の生産するアルギン酸分解酵素を用いており、工業的な実施は困難かつ設備的にコストがかかるという欠点を有している。

【0005】一方、硫酸による加水分解は、アルギン酸中のD-マンヌロン酸/L-グルロン酸組成を決定する際の徹底加水分解などに用いられているが、反応の制御が難しく、また加水分解が着色し、モノマー(D-マンヌロン酸およびL-グルロン酸)の分解を伴うという問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、アルギン酸が持つ機能を保持したまま、水に溶解し易く、かつ、水に溶解しても高粘性を示さないアルギン酸加水分解物およびその工業的に容易な製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、リン酸によるアルギン酸の加水分解物がアルギン酸の持つ機能を保持し、水に溶解し易く、しかも水に溶解しても高粘性を示さないことを見出し、この知見に基づき本発明を完成させるに至ったものである。

【0008】すなわち、本発明は、リン酸を用いてアルギン酸またはその塩もしくはエステルを加水分解する方法およびそれによって得られる分解物を提供する。本発明は、また、リン酸を用いてアルギン酸またはその塩もしくはエステルを加水分解した後、得られた加水分解混合物に対して水を加えて分解物を溶解し、得られた溶液を分離し、次いでこの溶液を親水性有機溶媒と混合して分解物を析出させ、この析出物を分取することを含む、アルギン酸またはその塩もしくはエステルの分解物の精製方法およびそれによって得られる分解物を提供する。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明において用いられるリン酸としては、50～90重量%の濃度のリン酸が好ましい。本発明の好ましい態様においては、アルギン酸またはその塩もしくはエステルを、50～90重量%の濃度のリン酸を用い、0～60℃、さらに好ましくは20～40℃の温度で1時間～1ヶ月間加水分解する。さら

に、このようにして得られた加水分解混合物に対して0.2~100倍量の水を加えて溶解し、得られた溶液を分離し、次いでこの溶液を親水性有機溶媒と混合して分解物を析出させ、この析出物を分取してもよい。

【0010】本発明に用いるアルギン酸としては、コンブ、ワカメ、ヒジキ等の褐藻類から抽出して市販されているアルギン酸を挙げることができ、またアルギン酸の塩（例えば、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩、カルシウム塩、マグネシウム塩等のアルカリ土類金属塩等）またはアルギン酸のエステル（例えばプロピレングリコールエステル、エチレングリコールエステル、エチルエステル、メチルエステル等）であってもよい（以下においては、実施例を除き、これらを総称してアルギン酸と呼ぶ）。

【0011】上記した本発明の方法により、水に溶解し易く、かつ、水に溶解したときに高粘性を示さない、すなわち低粘度の溶解物を与える、アルギン酸分解物を高収率で得ることができる。そして、このとき、リン酸濃度、反応温度および/または反応時間を調節することにより分子量および分子量分布を制御することができる。また、本発明の方法に従い、分解物をいったん水に溶解した後に、水溶性有機溶媒（例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノールなど）中で再沈殿することにより、さらに溶解し易くかつカルシウムなどの金属分をほとんど含まないアルギン酸分解物の精製物を得ることができる。このときの分解物に対する水の使用量は0.2~100倍量であるのが好ましく、0.2倍量以下では粘性が高く扱いにくくなることがあり、100倍量以上では水溶性有機溶媒中での再沈殿が難しくなり、水溶液を一度濃縮した後再沈殿させるような方法を採用しなければならないことがある。

【0012】また、原料として、例えばカルシウム含量の高いアルギン酸を用いた場合であっても、上記本発明の精製方法により得られるアルギン酸分解物は、カルシウム含量が非常に少ないものとなる。従って、従来は透析などの操作によりこの金属分（金属塩）を除去していたのであるが、本発明の方法により得られるアルギン酸分解物においてはそのような操作は必要としなくなる。

【0013】本発明により得られるアルギン酸分解物は、金属イオン分散剤等として好適に利用できるほか、原料のアルギン酸と同様の生理活性機能を保持しており、食品、医薬品等の素材として利用することができる。

【0014】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。実施例における分子量（数平均分子量（以下Mnと略記する）および重量平均分子量（以下Mwと略記する））の測定は、ゲル浸透クロマトグラフィーシステム（東ソー（株）製、高速GPC HLC-812

0）を用いて行った。また、カラムとしては東ソー（株）製のTSK-gel G5000PWおよびG3000PWを用い、標準物質としてポリアクリル酸ソーダを、そして溶媒液として0.025Mリン酸バッファを用いた。

【0015】実施例1

アルギン酸（市販品A）5.0gを60重量%リン酸90mlに溶解し、40℃で3日間静置した。これにメタノール100mlを加えて撹拌後2時間静置し、析出している固体を濾過して得られた固体（濾滓）を中性になるまで洗浄した後乾燥して、アルギン酸分解物4.3g（収率86.0%）を得た。分子量を測定した結果、Mn/Mw=8200/20000であった。

【0016】実施例2

アルギン酸（市販品A）5.0gを85重量%リン酸90mlとイオン交換水5mlに溶解し、20℃で3日間静置した。これにメタノール100mlを加えて撹拌後2時間静置し、析出している固体を濾過して得られた固体（濾滓）を中性になるまで洗浄した後乾燥して、アルギン酸分解物4.0g（収率80.0%）を得た。分子量を測定した結果、Mn/Mw=4700/13000であった。

【0017】実施例3

アルギン酸（市販品A）5.0gを85重量%リン酸45mlに溶解し、40℃で3日間静置した。これにメタノール100mlを加えて撹拌後2時間静置し、析出している固体を濾過して得られた固体（濾滓）を中性になるまで洗浄した後乾燥して、アルギン酸分解物4.1g（収率82.0%）を得た。分子量を測定した結果、Mn/Mw=4300/11000であった。

【0018】実施例4

アルギン酸（市販品A）5.0gを85重量%リン酸45mlに溶解し、20℃で3日間静置した。これに撹拌下で蒸留水100mlを加えて2時間静置した後、析出している固体を濾別し、得られた濾液をメタノール1l中に撹拌しながら加える。その後4時間静置し、析出してきた固体を濾過して得られた固体（濾滓）を中性になるまで洗浄した後乾燥して、アルギン酸分解物3.1g（収率62.0%）を得た。分子量を測定した結果、Mn/Mw=3400/7200であった。

【0019】実施例5

アルギン酸プロピレングリコールエステル（市販品C）5.0gを85重量%リン酸45mlに溶解し、40℃で3日間静置した。これにメタノール100mlを加えて撹拌後2時間静置し、析出している固体を濾過して得られた固体（濾滓）を中性になるまで洗浄した後乾燥して、アルギン酸プロピレングリコールエステル分解物1.3g（収率26.0%）を得た。分子量を測定した結果、Mn/Mw=3200/24000であった。

【0020】実施例6

アルギン酸プロピレングリコールエステル(市販品C) 5.0gを50重量%リン酸45mlに溶解し、40℃で3日間静置した。これにメタノール100mlを加えて攪拌後2時間静置し、析出している固体を濾過して得られた固体(濾滓)を中性になるまで洗浄した後乾燥して、アルギン酸プロピレングリコールエステル分解物3.3g(収率66.0%)を得た。分子量を測定した結果、 $Mn/Mw=30000/240000$ であった。

【0021】比較例1

アルギン酸(市販品A) 5.0gを85重量%ギ酸45mlに溶解し、20℃で3日間静置した。これにメタノール100mlを加えて攪拌後2時間静置し、析出している固体を濾過して得られた固体(濾滓)を中性になるまで洗浄した後乾燥して、アルギン酸分解物4.3g(収率86.0%)を得た。分子量を測定した結果、 $Mn/Mw=4000/9600$ であった。

【0022】比較例2

アルギン酸(市販品A) 5.0gを85重量%ギ酸45mlに溶解し、40℃で7日間静置した。これに強塩基下で蒸留水100mlを加えて2時間静置した後、析出している固体を濾別し、得られた濾液をメタノール1l中に攪拌しながら加える。その後4時間静置し、析出してきた固体を濾過して得られた固体(濾滓)を中性になるまで洗浄した後乾燥して、アルギン酸分解物1.0g(収率20.0%)を得た。分子量を測定した結果、 $Mn/Mw=2000/5000$ であった。

【0023】比較例3

アルギン酸(市販品A) 5.0gを50重量%硫酸45mlに溶解し、20℃で3日間静置した。これにメタノール100mlを加えて攪拌後2時間静置し、析出している固体を濾過して得られた固体(濾滓)を中性になるまで洗浄した後乾燥して、アルギン酸分解物1.5g(収率30.0%)を得た。分子量を測定した結果、 $Mn/Mw=5300/22000$ であった。得られたアルギン

酸分解物は、褐色に着色していた。

【0024】比較例4

アルギン酸(市販品A) 5.0gを25重量%硫酸45mlに溶解し、40℃で1日間静置した。これにメタノール100mlを加えて攪拌後2時間静置し、析出している固体を濾過して得られた固体(濾滓)を中性になるまで洗浄した後乾燥して、アルギン酸分解物1.7g(収率34.0%)を得た。分子量を測定した結果、 $Mn/Mw=5900/14000$ であった。得られたアルギン酸分解物は、褐色に着色していた。

【0025】比較例5

原料アルギン酸(市販品A) ($Mn/Mw=52000/240000$)

比較例6

エチレンジアミン四酢酸・2Na塩(以下EDTA・2Naと略記する)

比較例7

ポリアクリル酸ソーダ ($Mn/Mw=3300/8200$)

比較例8

アルギン酸(市販品B) ($Mn/Mw=220000/660000$)

比較例9

アルギン酸プロピレングリコールエステル(市販品C) ($Mn/Mw=63000/340000$)

評価試験1

(金属イオンの分散力) 分散剤として実施例1~4および比較例1~7の生成物を有効成分0.6重量%に調整した水溶液を用いて下記組成の溶液を作成し、これを90℃で30分間処理した後30℃まで急冷し、濾紙(5C)にて濾過を行い、濾過残渣の有無で○~×の基準で評価した結果を表1に記す。

【0026】

溶液組成

イオン交換水	170ml
4重量%苛性ソーダ水溶液	10ml
400ppm濃度の鉄イオン水溶液または	
2000ppm濃度のカルシウムイオン水溶液	10ml
分散剤	10ml
合計	200ml

評価基準

○：分散性がよく、濾過残渣がなかった

△：分散性がやや悪く、濾過残渣が少しあった

×：分散性が悪く、濾過残渣が大量にあった

【0027】

【表1】

表1

分散剤	金属イオンの分散力	
	Ca (10ppm)	Fe (20ppm)
実施例1	△	○
実施例2	○	○
実施例3	○	○
実施例4	○	○
比較例1	○	△
比較例2	○	△
比較例3	△	×
比較例4	△	×
比較例5	△	×
比較例6	△	×
比較例7	○	△
本発明	×	×

【0028】リン酸で加水分解して調製したアルギン酸分解物は、市販されている分散剤と同等以上の金属イオン分散性を持つことがわかる。また、EDTA・2Naやポリアクリル酸等の合成分散剤（キレート剤）は生分解性が低いのにに対してアルギン酸分解物は生分解性が良好である。

評価試験2

（加水分解の位置選択性）実施例1で得られたアルギン酸分解物のBC-NMRを測定し、シーケンスを解析したところ、原料アルギン酸よりGGブロックの含量が減少していることから、リン酸による加水分解においてはGGブロックが選択的に加水分解されていることが確認された。

【0029】評価試験3

（アルギン酸分解物の灰分測定）サンプルを恒量化したるつばに精秤し、電気炉で800℃で8時間加熱分解した後、冷却し、灰分を求めた結果を表2に記す。

【0030】

【表2】
表2

	灰分 (%)
実施例1	3.9
実施例4	6.9
比較例1	5.1
比較例2	6.4
比較例3	3.9
比較例5	3.2

【0031】実施例4の方法で精製して得られたアルギ

ン酸分解物は、金属塩をほとんど含まないものであった。灰分の主成分は、カルシウム分であった。

評価試験4

（アルギン酸分解物の粘度測定）本発明により得られた実施例1～4の分解物および比較例2, 3, 5および8の生成物については苛性ソーダによる中和物の1重量%濃度の水溶液の粘度を、実施例5および6の分解物および比較例9の生成物については1重量%濃度の水溶液の粘度を、それぞれ30℃で測定した。測定は、B型粘度計（東京計器（株））を使用し、特に低粘度なサンプルに対してはBLアダプタを用いて60mmで測定した。その結果を、表3に記す。

【0032】

【表3】
表3

	粘度 (cP・s)
実施例1	1.4
実施例2	1.4
実施例3	1.2
実施例4	1.4
実施例5	1.2
実施例6	2.1
比較例2	1.5
比較例3	1.6
比較例5	1.2
比較例8	1.71
比較例9	2.1

【0033】本発明の分解物（実施例1～4、5および6）は、分解前（比較例5および9）と比較して、非常に低粘度であり、かつ、水への溶解も容易であった。特に、実施例4で得られたアルギン酸分解物は、含有Ca²⁺イオンが少ないため水に速やかに溶解した。

【0034】

【発明の効果】本発明の加水分解方法は、従来の工業プラントにおいて容易に実施可能であり、大規模な製造にも適している。本発明の加水分解方法により得られるアルギン酸分解物は、アルギン酸の持つ機能を保持し、水に溶解しやすく、しかも水に溶解しても高粘性を示さないため、医薬品等の素材として好適に利用することがで

きる。

【0035】また、本発明の精製方法によれば、カルシウム法により得られたカルシウム含量の多いアルギン酸からでもカルシウム分が非常に少ないアルギン酸分解物を得ることができる。また、本発明の加水分解方法は、アルギン酸の糖鎖中L-グルロン酸-L-グルロン酸結合をより選択的に加水分解するため、本方法により得られるアルギン酸オリゴ糖はGGブロック含量が少なく、他の方法により得られるアルギン酸オリゴマーより粘度が低いという特徴を有しており、取り扱いが容易である。

フロントページの続き

発明者 梶山 幹夫

東京都大田区北千束3-30-1

発明者 竹村 彰夫

東京都世田谷区粕谷2-2-1-20

発明者 小野 祐邦

茨城県つくば市小野川B-5

発明者 水町 浩

東京都武蔵野市境1-24-BB-12